



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# KROMIOKSIDIN PELKISTYS

Hanna Tervahauta

PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Helmikuu 2020



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **KROMIOKSIDIN PELKISTYS**

Hanna Tervahauta

Ohjaajat: Eetu-Pekka Heikkinen ja Anne Hietava

PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Helmikuu 2020

# TIIVISTELMÄ

## OPINNÄYTETYÖSTÄ

Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Prosessitekniikan koulutusohjelma		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Tervahauta Hanna		Työn ohjaaja yliopistolla Heikkinen E., TkT; Hietava A., TkT	
Työn nimi Kromioksidin pelkistys			
Opintosuunta Prosessitekniikka	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Helmikuu 2020	Sivumäärä 20 s.
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tässä työssä käsitellään kromioksidin (<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>) pelkistymistä termodynamiikan näkökulmasta kirjallisesti ja laskennallisesti. Kirjallisessa osuudessa tarkastellaan kromioksidin hiilipelkistystä ja laskennallisessa osuudessa tarkastellaan lisäksi vetypelkistystä. Kirjallisen osuuden tavoitteena on muodostaa käsitys kromioksidin hiilipelkistymisen termodynamiikasta ja laskennallisen osuuden tavoite on tarkastella vetypelkistymisen reaktiotasapainoa eri <math>p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})</math> – suhteilla eri lämpötiloissa.</p> <p>Termodynamiikka-osiossa haettiin kirjallisuudesta tietoa hiilipelkistymisen termodynamiikasta. Huomattiin, että kromiitin (<math>\text{FeCr}_2\text{O}_4</math>) sisältämä rauta pelkistyy alhaisemmissa lämpötiloissa kuin kromi. Lisäksi havaittiin, että lämpötilaa nostettaessa kromiitin pelkistysaste nousee.</p> <p>Laskennallisessa osiossa tarkasteltiin kromiitin vetypelkistystä HSC Chemistry for Windows -ohjelmiston avulla. HSC:llä piirrettiin Cr-O-H – ja Fe-Cr-O-H – systeemien tasapainokuvaajia eri lämpötiloissa ja eri <math>p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})</math> – suhteilla. Kuvaajista nähtiin, että korkeammissa lämpötiloissa kromi pelkistyy pienemmällä <math>\text{H}_2 / p\text{H}_2\text{O}</math> – suhteella. Vertaamalla vetypelkistymisen tasapainokuvaajia hiilipelkistymisen tasapainokuvaajiin havaittiin, että <math>\text{FeCr}_2\text{O}_4</math> – ja <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>-molekyylit pelkistyvät pienemmällä <math>\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}</math> – kuin <math>\text{CO} / \text{CO}_2</math> – suhteella.</p>			
Muita tietoja			

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ .....	2
SISÄLLYSLUETTELO.....	3
1 JOHDANTO .....	4
2 PELKISTYSREAKTIOT.....	6
3 HIILIPELKISTYS .....	9
3.1 Termodynamiikka .....	9
3.2 Kinetiikka.....	11
4 VETYPELKISTYS.....	13
5 YHTEENVETO .....	18
6 LÄHTEET.....	19

# 1 JOHDANTO

Kromiitti ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) on tärkeä raaka-aine ruostumattomien terästen ja muiden kromia sisältävien terästen valmistuksessa (Hu ym. 2015, s. 409). Kromi reagoi ilman hapen kanssa muodostaen teräksen pinnalle ohuen, kestävä oksidikalvon, joka ehkäisee korroosiota. Teräksen korroosionkestävyys paranee huomattavasti, kun siihen on seostettu yli 10,5 % kromia. Kromi lisätään teräkseen ferrokromina ( $\text{FeCr}$ ), jota saadaan valmistettua pelkistämällä kromiittimalmia tai -rikastetta. (Metallinjalostajat ry 2014, s. 39)

Ruostumattoman teräksen tuotantoprosessit voidaan jakaa kahteen kategoriaan, uppokaariuunipohjaiseen valmistusketjuun ja suoraan kromiseostukseen. Uppokaariuunipohjainen valmistus on näistä tavanomaisempi (Hu ym. 2015, s. 409). Siinä kromiitti panostetaan uppokaariuuniin palarikasteena (35 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ja rikastepelletteinä (45 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Panos, joka sisältää edellä mainittujen rikasteiden lisäksi koksia ja kvartsia, kuumennetaan esikuumennusuunissa, josta materiaali virtaa painovoimaisesti syöttöputkia pitkin sulatusuuniin. Uunissa kromiitti pelkistetään hiilellä ferrokromiksi. (Metallinjalostajat ry 2014, s. 39) Tämän jälkeen ferrokromi kuljetetaan terässulatolle ja seostetaan teräkseen esimerkiksi valokaariuunissa (Hu ym. 2015, s. 409).

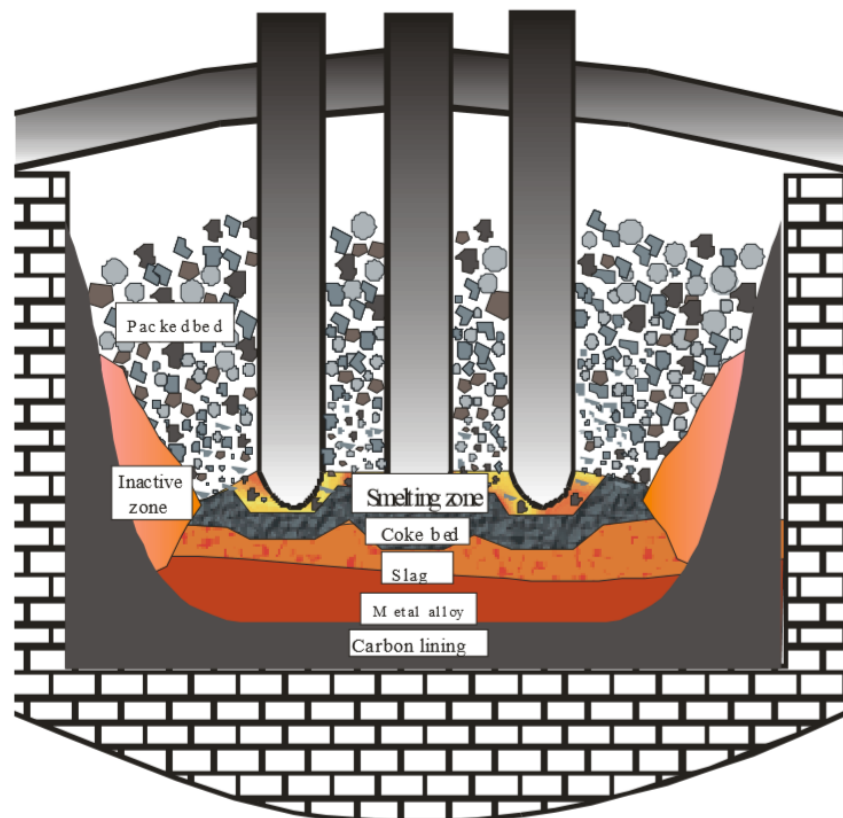
Suomessa kromiittimalmia ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) louhitaan Outokumpu Chrome Oy:n Kemin kaivokselta. Malmista valmistetaan ferrokromia Tornion tehtailla, jossa sijaitsevien kolmen uppokaariuunin yhteenlaskettu tuotantokapasiteetti on noin 530 000 tonnia vuodessa. Tuotettu ferrokromi käytetään ruostumattoman teräksen valmistukseen. (Metallinjalostajat ry 2014, s.42)

Energiankulutuksen vähentämiseksi on alettu tutkia suoraa kromiseostusta (Wang ym. 2015 s. 17). Siinä kromiitti panostetaan joko rautasulaan tai sulatusuuniin, jolloin vältetään ferrokromin valmistus ja voidaan näin säästää energiaa. (Hu ym. 2015, s. 409) Myös uppokaariuuniprosessia pyritään kehittämään.

Tämän työn tavoitteena on tarkastella kromin pelkistymistä kirjallisuuden ja tasapainolaskennan avulla ja arvioida mm. mahdollisuuksia kromiitin vetypelkistykseen, jolla voitaisiin myös vähentää hiilidioksidipäästöjä.

## 2 PELKISTYSREAKTIOT

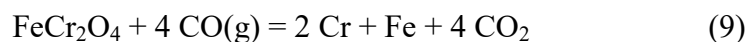
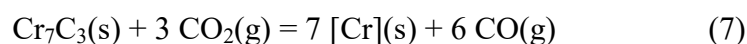
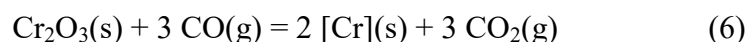
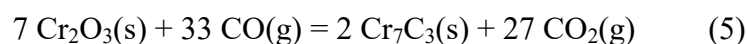
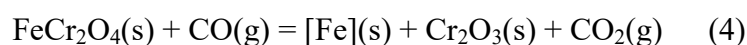
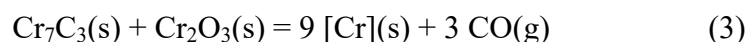
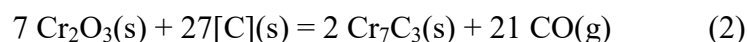
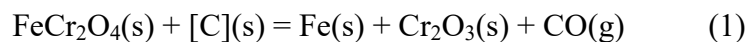
Uppokaariuunissa esiintyvien suurten lämpötilagradienttien vuoksi sen eri osissa esiintyy eri reaktiomekanismeja (Xiao ym. 2007, s. 133). Uuni voidaan jakaa panoksen olomuodon ja koostumuksen perusteella kuuteen osaan. Uunin yläosissa on harva kiintopatja, jossa kromiitti on kiinteässä olomuodossa. Siellä kromiitti reagoi CO-kaasun kanssa. Elektrodin kärkien ympärillä on sulamisalue, jonka alapuolella on koksi- ja kuonakerrokset. Uunin seinämän vieressä kuona- ja metallikerrosten yläpuolella on reagoimaton osa. Kuonakerros muodostuu malmin oksideista ja kuonanmuodostajista. Kromiitti liukenee kuonaan ja pelkistyy reagoidessaan hiilen kanssa. Uunin pohjalla on sulanut metalliseos. (Xiao ym. 2007, s. 134)



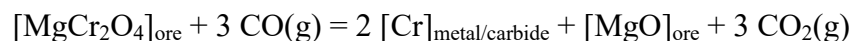
Kuva 1. Pelkistysalueet uppokaariuunissa (Xiao ym. 2007, s. 134).

Kromiitin ja hiilen pelkistysreaktiot voidaan luokitella suoriksi ja epäsuoriksi reaktioiksi. Suorat reaktiot (1) – (3) tapahtuvat hiili- ja kromiittipartikkelien kosketuspisteissä. Epäsuorat reaktiot voidaan esittää reaktioilla (4) – (6) ja niihin

liittyvät hiilen kaasutusreaktiot (7) ja (8). (Hu ym. 2016, s. 2148 – 2149) Epäsuoria reaktioita tapahtuu etenkin kiintopatjassa. Niiden kokonaisreaktio voidaan esittää reaktiolla (9) (Xiao ym. 2007, s.135).

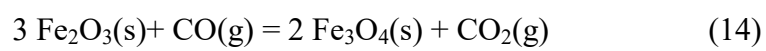
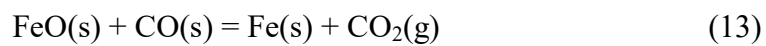
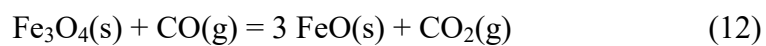
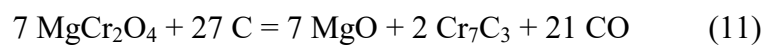


Kromiittimalmi ei koostu pelkästä  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -yhdisteestä, vaan se esitetäänkin yleensä muodossa  $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ , mikä tarkoittaa, että osa kahdenarvoisesta raudasta on korvautunut kahdenarvoisella magnesiumilla ja osa kolmenarvoisesta kromista on korvautunut alumiinilla tai raudalla (Hu ym. 2015, s. 409).  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ -komponentin pelkistyminen häkäkaasulla voidaan esittää reaktiolla (10) (Hu ym. 2015, s. 415) ja hiilellä pelkistyminen tapahtuu reaktiolla (11) (Wang ym. 2015, s. 21). Magnetiitti ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pelkistyy häkäkaasun kanssa reaktioilla (12) ja (13) ja hematiitti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) reagoi magnetiitiksi reaktiolla (14) (Natsui ym. 2014, s. 2399).



(10)

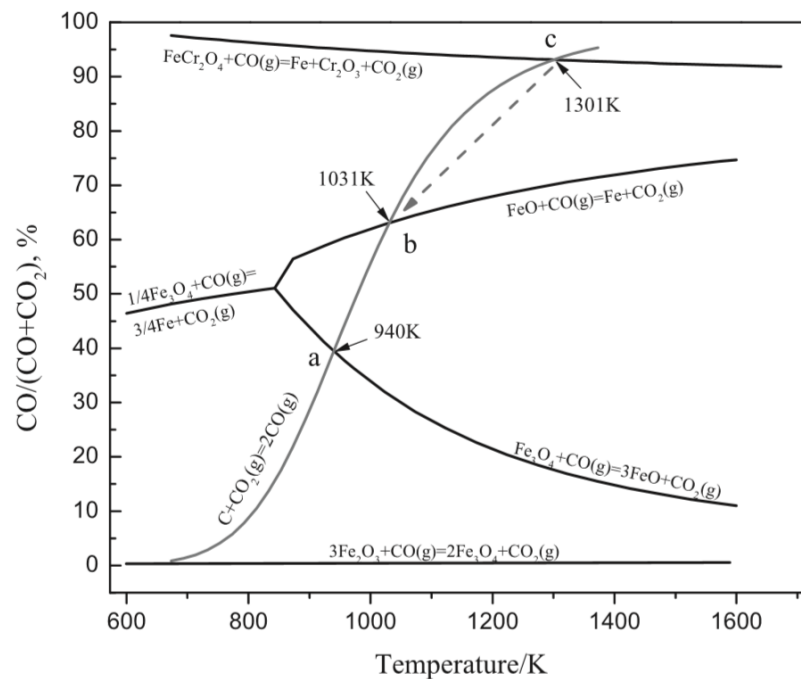




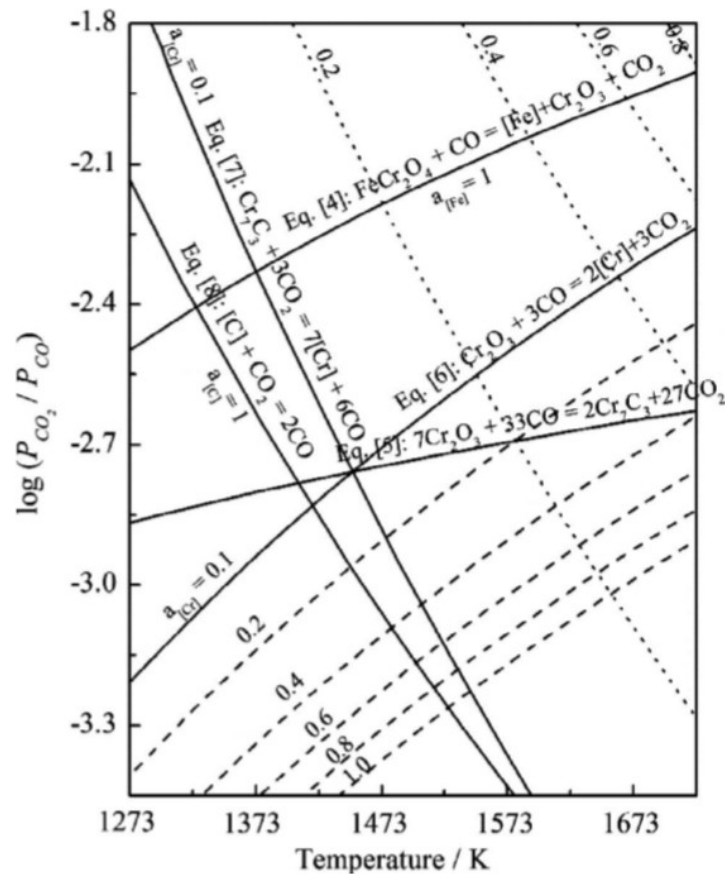
## 3 HIILIPELKISTYS

### 3.1 Termodynamiikka

Kromiittia pelkistettäessä rauta pelkistyy alhaisemmissa lämpötiloissa kuin kromi (Hu ym. 2015, s. 416). Kuvat 2 ja 3 esittävät tasapainokuvaajia kromiitin pelkistysreaktioista. Kuvassa 2 on esitetty  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ :n ja raudan oksidien pelkistymistä olettaessa pelkistyvät oksidit ja muodostuvat metallit puhtaitsi aineiksi. Kuvassa 3 on esitetty kromiitin ja hiilen pelkistysreaktiot (4) – (6) ja niihin liittyvät hiilen kaasutusreaktiot (7) ja (8) 1 atm:n paineessa. Lisäksi kuvassa 3 tasapainoja kuvaavat rajat on määritetty myös ei-puhtaille aineille, joiden aktiivisuudet poikkeavat ykkösestä. Kuvasta 2 nähdään, että reaktio (4) alkaa 1301 K lämpötilassa, ja se vaatii yli 93 % häikäkaasupitoisuuden (Pan ym. 2015, s. 732). Kuvasta 3 nähdään, että reaktio (5) alkaa vasta yli 1400 K lämpötilassa. Kuvasta nähdään myös, että  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ :n sisältämä rauta pelkistyy ensin ja  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :n sisältämä kromi vasta sen jälkeen, ja että reaktiot (6) ja (7) ovat toteutettavissa termodynaamisesti 1273 – 1723 K lämpötilassa, jos kromiitin aktiivisuus voidaan alentaa kriittisen arvon alapuolelle. (Hu ym. 2016, s. 2149)



Kuva 2. Kromiitti-rauta –pellettien hiilipelkistuksen tasapainokuvaaja (Pan ym. 2015 s. 732).



Kuva 3.  $\log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$ -lämpötila –tasapainokuvaaja (Hu ym. 2016, s. 2149).

Kromiitin ja hiilen epäsuorille pelkistysreaktioille (4) – (6) voidaan kirjoittaa Gibbsin energialauseke

$$\Delta G \approx \Delta_r G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_B^b}{a_A^a} \times \frac{p_{\text{CO}_2}^x}{p_{\text{CO}}^y} \right), \quad (15)$$

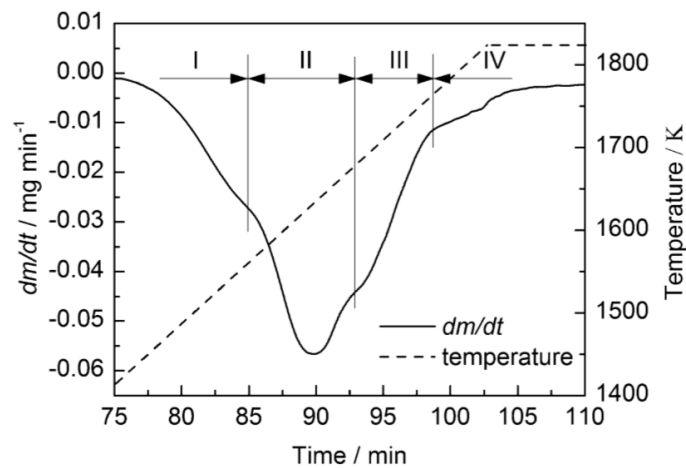
jossa  $\Delta_r G^\circ$  esittää reaktion standardi Gibbsin energiaa,  $a_A$  lähtöaineen aktiivisuutta ja  $a_B$  tuotteen aktiivisuutta,  $P_{\text{CO}_2}$  ja  $P_{\text{CO}}$   $\text{CO}_2$ :n ja  $\text{CO}$ :n osapaineita sekä  $a$ ,  $b$ ,  $x$  ja  $y$  lähtöaineiden ja tuotteiden stökiometrisiä kertoimia reaktioyhtälössä. Gibbsin energialausekkeesta (15) nähdään, että lähtöaineen ja tuotteen aktiivisuudet ja  $\text{CO}_2$ :n ja  $\text{CO}$ :n osapaineiden suhde vaikuttavat reaktioon. (Hu ym. 2016, s. 2149) Taulukossa 1 on esitetty standardi Gibbsin energioita kromiitin pelkistysreaktioille. (Wang ym. 2014, s. 19)

Taulukko 1. Standardi Gibbsin energioita pelkistysreaktioille tietyissä lämpötiloissa (Wang ym. 2014, s. 20).

No.	Equation	$\Delta G_{1473K}^{\theta}, J$	$\Delta G_{1573K}^{\theta}, J$	$\Delta G_{1673K}^{\theta}, J$
1	$3FeO+4C=Fe_3C+3CO$	-221341.7	-245719.3	-288592.3
2	$3FeO+3C=3Fe+3CO$	-212288.5	-257912.5	-303536.5
3	$21Cr_2O_3+91C=14Cr_3C_2+63CO$	870572.9	-166302.1	-1203198.1
4	$21Cr_2O_3+81C=14Cr_7C_3+63CO$	1016874.9	-19184.1	-1055243.1
5	$21Cr_2O_3+81Fe_3C=14Cr_7C_3+243Fe+63CO$	1391310.1	437643.1	-516023.9
6	$21Cr_2O_3+63C=42Cr+63CO$	2292171	1271571	250971

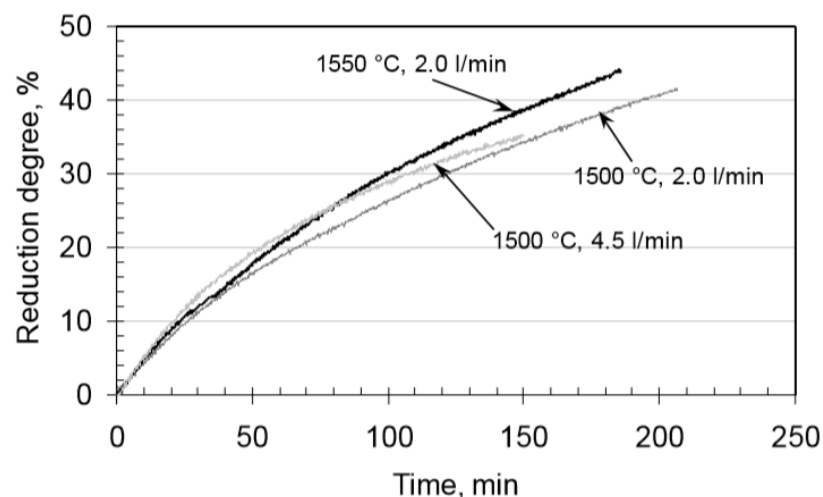
### 3.2 Kinetiikka

Pelkistymisnopeuksia voidaan tutkia termogravimetrisillä mittauksilla, joiden tuloksista on esitetty esimerkki kuvassa 4. Analyysin perusteella kromiitin pelkistyminen voidaan jakaa neljään vaiheeseen. Vaiheessa I rauta pelkistyy suorilla ja epäsuorilla reaktioilla kiinteän hiilen ja häkäkaasun kanssa. Tässä vaiheessa tuotteena on seos, jossa on korkea rautapitoisuus ja matala kromipitoisuus ja hieman hiiltä. Vaiheessa II kromi pelkistyy pääosin epäsuorilla reaktioilla häkäkaasun kanssa. Uutena tuotteena on  $(Cr,Fe)_7C_3$  -karbidi ja pelkistyksen edetessä kromin osuus karbidissa kasvaa. Vaiheessa III kromi pelkistyy sulassa metallifaasissa. Pelkistystuotteena on seos, jossa on korkea kromi- ja matala rautapitoisuus ja hieman hiiltä. Vaiheessa IV tapahtuu lopullinen pelkistyminen hitaalla pelkistysvauhdilla sulassa tilassa. (Hu ym.2015, s. 411)



Kuva 4. Pelkistysvauhti ( $dm/dt$ )-aika ( $t$ ) -kuvaaja ja jaottelu pelkistysvaiheisiin I, II, III ja IV (Hu ym. 2015, s. 411).

Kuvassa 5 on esitetty lämpötilan ja häkäkaasun virtausnopeuden vaikutus sintrattujen kromiittipellettien pelkistymiseen. Kuvasta huomataan, että kun lämpötilaa nostetaan 1500 °C:sta 1550 °C:een, pelkistysaste nousee. Häkäkaasun virtausnopeuden nostaminen nostaa pelkistysastetta reaktion varhaisissa vaiheissa, mutta myöhemmissä vaiheissa vaikutus pienenee, joten virtausnopeuden nostaminen ei vaikuta lopulliseen pelkistysasteeseen. (Xiao ym. 2004, s. 31)

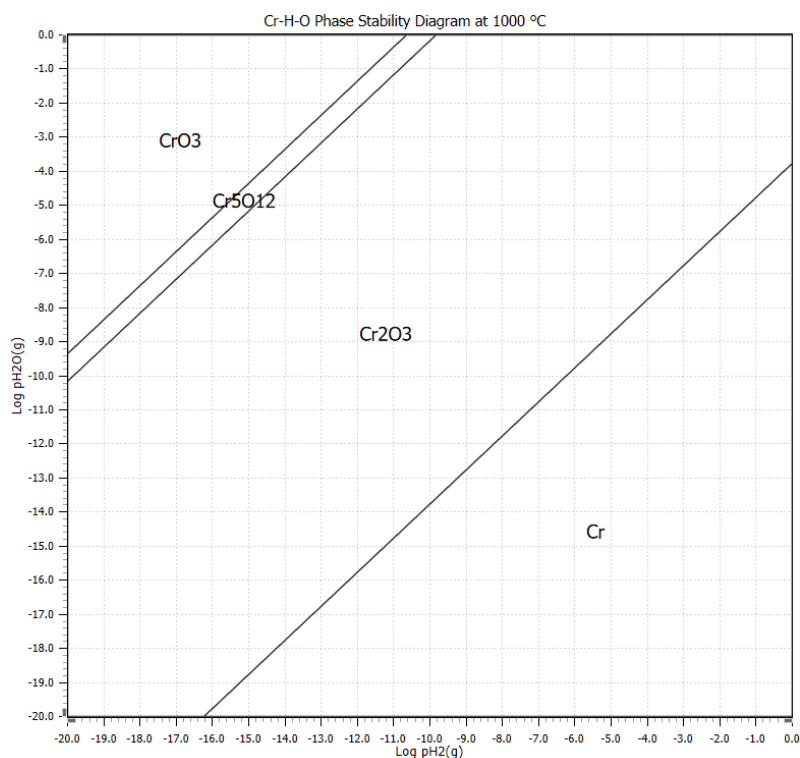


Kuva 5. Lämpötilan ja CO-kaasun virtausnopeuden vaikutus kromiittipellettien pelkistykseen (Xiao ym. 2004, s. 32).

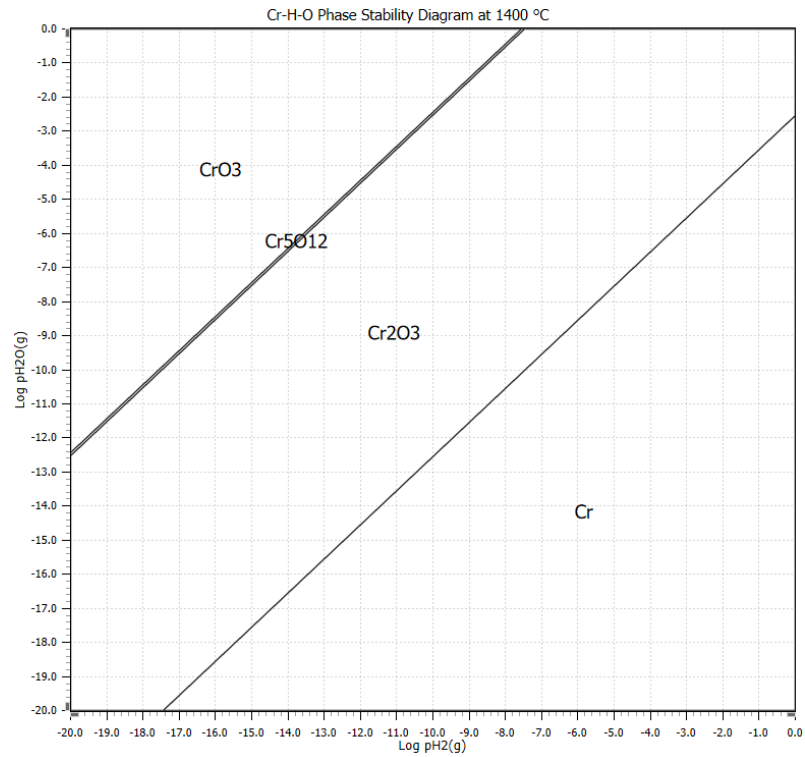
## 4 VETYPELKISTYS

Tässä luvussa käsitellään kromiitin vetykelkistystä tasapainolaskennan avulla. Laskuissa on käytetty HSC Chemistry for Windows -ohjelmiston versiota 9.6.1 sekä ohjelmiston omaa tietokantaa. Luvussa esitetyt tasapainokuvaajat on laadittu HSC-ohjelmiston Lpp-, Tpp- ja Rea-moduuleja hyödyntäen.

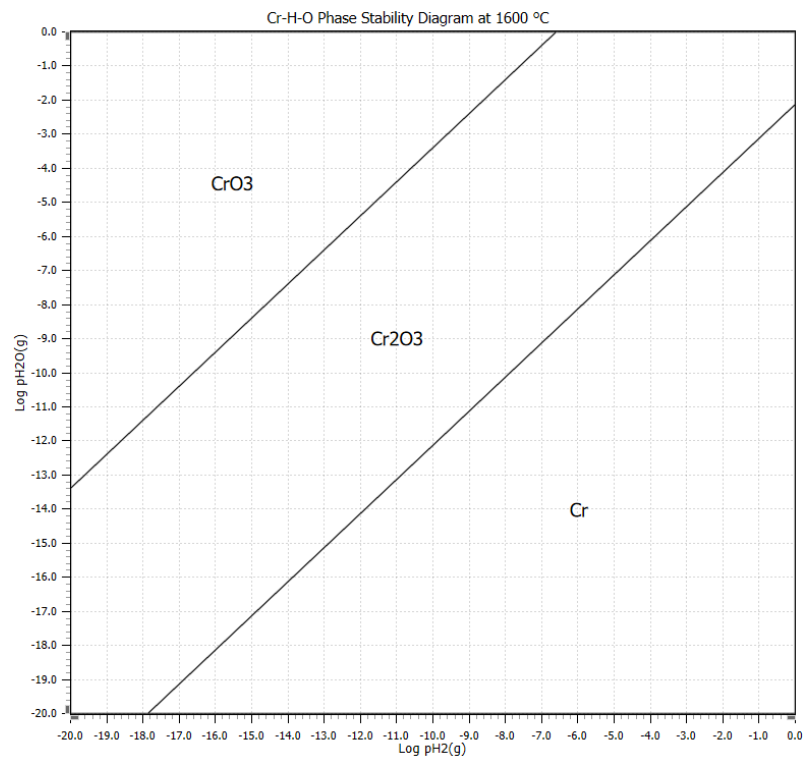
Kuvien 6 – 10 piirtämisessä on käytetty HSC:n Lpp- ja Tpp-moduuleja. Kuvissa 6 – 9 on esitetty Cr-O-H -systeemin stabiiliteettidiagrammeja vakioämpötiloissa 1000 °C, 1400 °C, 1600 °C ja 2000 °C. Kuvista voidaan lukea, millä  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  -suhteella kromia pelkistyy. Kuvasta 6 nähdään, että 1000 °C:n lämpötilassa kromia muodostuu, kun vetykaasua on vähintään  $10^{3,8}$  -kertainen määrä vesihöyryyn verrattuna. Kuvasta 8 nähdään, että 1600 °C:n lämpötilassa raja on  $10^{2,2}$  ja kuvan 9 perusteella 2000 °C:n lämpötilassa kromia muodostuu vetykaasun ollessa vähintään  $10^{1,6}$  -kertainen vesihöyryyn verrattuna. Kuvista 6 – 9 havaitaan myös, että eri lämpötiloissa muodostuu erilaisia oksideja, joissa kromi esiintyy eri hapetusasteilla.



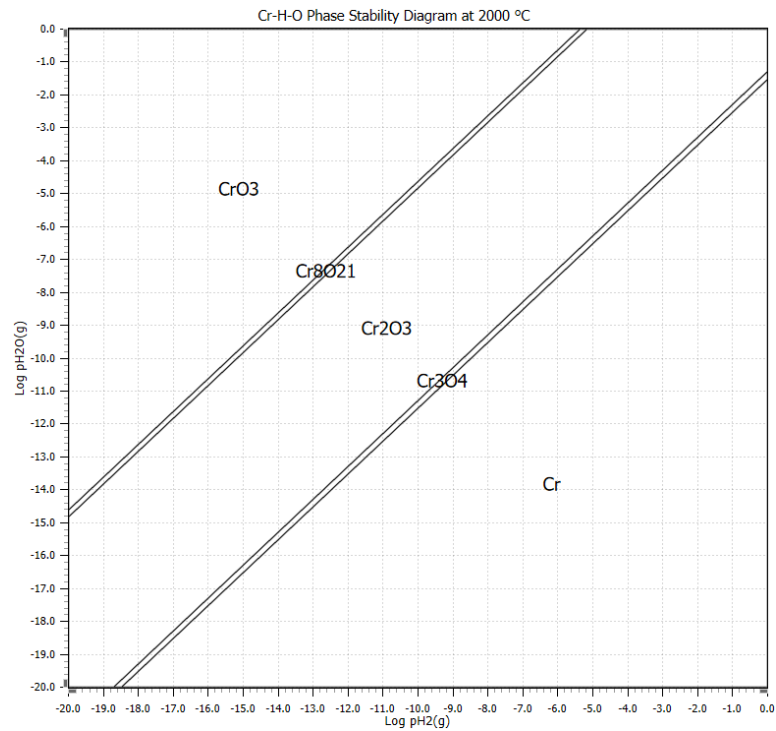
Kuva 6. Cr-O-H -stabiilisuusdiagrammi 1000 °C:n lämpötilassa.



Kuva 7. Cr-O-H - stabiilisuusdiagrammi 1400 °C:n lämpötilassa.



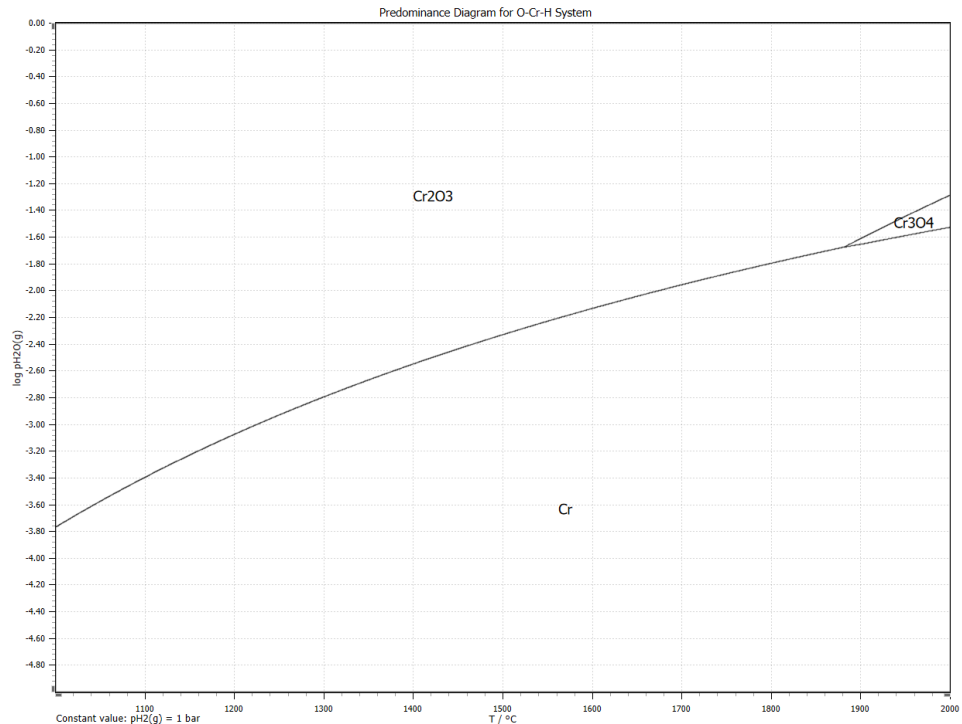
Kuva 8. Cr-O-H - stabiilisuusdiagrammi 1600 °C:n lämpötilassa.



Kuva 9. Cr-O-H - stabiilisuusdiagrammi 2000 °C:n lämpötilassa.

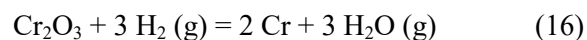
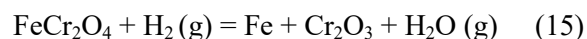
Kuvassa 10 on esitetty yhteenvetona Cr-O-H –systeemin stabiilisuusdiagrammi lämpötilavälillä 1000 – 2000 °C vedyn osapaineen ollessa vakio 1 bar. Nähdään, että mitä korkeampi lämpötila on, sitä suuremmalla vesihöyryn osapaineella (eli matalammalla  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -suhteella) kromi pelkistyy.





Kuva 10. Cr-O-H -systeemin stabiilisuusdiagrammi vedyn osapaineen ollessa vakio 1 bar.

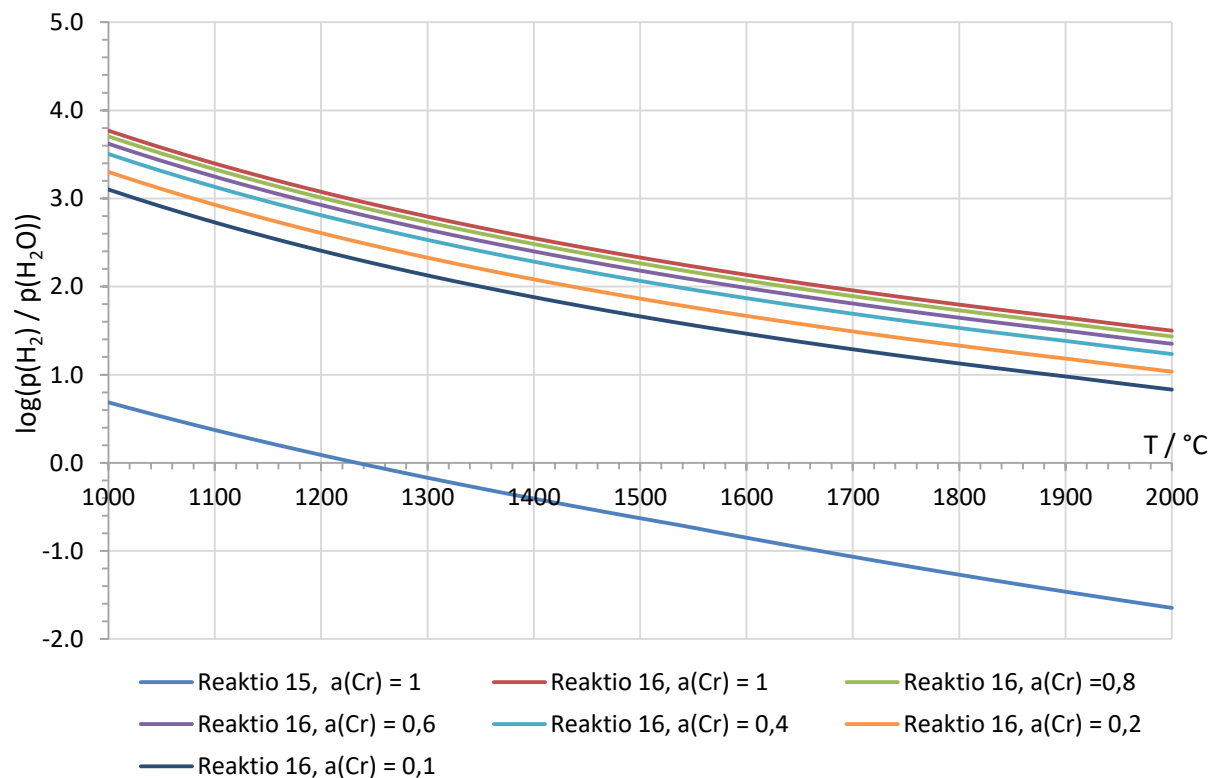
Kuvissa 6-10 tarkasteltiin Cr-O-H -systeemiä, jossa ei ollut rautaa, minkä vuoksi haluttiin tarkastella myös miten Fe-Cr-O-H -systeemi pelkistyy. HSC:n Rea-moduulilla määritettiin termodynaamisten tilansuureiden arvot kromiitin pelkistysreaktioille vetykaasun kanssa eri lämpötiloissa.



HSC:n reaktiodatan perusteella piirrettiin kuva 11, jossa esitetään reaktioiden (15) ja (16)  $\log(p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O}))$  – lämpötila –kuvaaja. Lisäksi reaktio (16) esitetään eri kromin aktiivisuuksilla. Huomataan, että molemmat reaktiot etenevät sitä pienemmällä  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  – suhteella, mitä suurempi lämpötila on. Lisäksi reaktio (15) tapahtuu pienemmällä  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  – suhteella kuin reaktio (16), joten reaktio (15) olisi termodynaamisesti helpompi toteuttaa kuin reaktio (16). Toisin sanoen kromiitin rauta pelkistyy kromia helpommin myös vedyllä pelkistettäessä. Esimerkiksi 1000 °C:n lämpötilassa reaktio (15) on tasapainossa  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  – suhteella  $10^{0.7}$  ja reaktio (16) suhteella  $10^{3.7}$ . 1400 °C:n lämpötilassa reaktio (15) on tasapainossa suhteella  $10^{-0.4}$  ja reaktio (16) suhteella  $10^{2.6}$ . Tasapainopisteitä

pienemmillä  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  – suhteilla reaktio etenee tuotteiden suuntaan eli kromia muodostuu.

Kuvasta 11 huomataan myös, että pienemmällä kromin aktiivisuudella reaktio (16) tapahtuu pienemmällä  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  – suhteella. Esimerkiksi 1000 °C:n lämpötilassa kromin aktiivisuudella 0,4 reaktio tapahtuu  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  – suhteella  $10^{3,5}$ , kun aktiivisuudella 1 suhde on  $10^{3,7}$ . 1400 °C:n lämpötilassa samalla aktiivisuudella suhde on  $10^{2,3}$ , kun aktiivisuudella 1 suhde on  $10^{2,6}$ . Käytännössä tämä tarkoittaa, että kromin pelkistyminen on helpompaa, mikäli pelkistystuotteena ei muodostu puhdasta kromia, vaan kromia sisältävää metalliseosta.



Kuva 11.  $\log(p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}))$  – lämpötila –kuvaaja reaktioille (15) ja (16).

Vertaamalla kuvia 11 ja 3 huomataan, että  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ :n pelkistyy pienemmällä  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  – kuin  $\text{CO} / \text{CO}_2$  – suhteella. Kuvasta 3 luetaan, että 1000 °C:n lämpötilassa reaktio (4) eli  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ :n häikäasupelkistys on tasapainossa  $p(\text{CO}) / p(\text{CO}_2)$  – suhteella  $10^{2,5}$  ja reaktio (15)  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  – suhteella  $10^{0,7}$ . 1400 °C:n lämpötilassa reaktio (4) on tasapainossa suhteella  $10^{2,2}$  ja reaktio (15) suhteella  $10^{-0,4}$ . Myös  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reagoi pienemmällä  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  – kuin  $\text{CO} / \text{CO}_2$  – suhteella. 1000 °C:n lämpötilassa kromin aktiivisuudella 0,1 reaktio (6) on tasapainossa  $p(\text{CO}) / p(\text{CO}_2)$  – suhteella  $10^{3,2}$ , kun taas reaktio (16) on tasapainossa samassa lämpötilassa ja samalla kromin aktiivisuudella  $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$  – suhteella  $10^{3,1}$ . Lämpötilassa 1400 °C reaktio (6) on tasapainossa suhteella  $10^{2,7}$  ja reaktio (16) suhteella  $10^{1,9}$ .

## 5 YHTEENVETO

Tämän työn tarkoituksena oli käsitellä kromioksidin pelkistymistä termodynamiikan näkökulmasta kirjallisesti ja laskennallisesti. Kirjallisessa osuudessa tarkasteltiin kromioksidin hiilipelkistystä ja laskennallisessa osuudessa vetypelkistystä. Työn alussa esitettiin kromiitin pelkistysreaktioita hiilen kanssa. Huomattiin, että uppokaariuunissa esiintyy eri reaktiomekanismeja suurten lämpötilagradienttien vuoksi.

Pelkistymisreaktioiden termodynamiikkaa tarkasteltaessa havaittiin, että kromiittia pelkistettäessä rauta pelkistyy alhaisemmissa lämpötiloissa kuin kromi. Reaktioiden (4) – (6) Gibbsin energialauseketta tarkastelemalla voitiin päätellä, että lähtöaineen ja tuotteen aktiivisuudet ja  $\text{CO}_2$ :n ja  $\text{CO}$ :n osapaineiden suhde vaikuttavat reaktion etenemiseen. Lisäksi lämpötilan kasvaessa reaktion pelkistysaste nousi.

Laskennallisessa osuudessa tutkittiin kromiitin vetypelkistystä kuvaavia tasapainokuvaajia. Havaittiin, että mitä korkeampi lämpötila oli, sitä pienemmällä  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  – suhteella kromioksidi pelkistyi.  $\text{Fe-Cr-O-H}$  – systeemiä tarkasteltaessa huomattiin, että rauta pelkistyy pienemmällä  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  – suhteella kuin kromi. Raudan vetypelkistys olisi siis termodynaamisesti helpompi toteuttaa kuin kromin. Huomattiin myös, että pienemmällä kromin aktiivisuudella reaktio (16) tapahtuu pienemmällä  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  – suhteella.

Vertaamalla vetypelkistyksen ja hiilipelkistyksen tasapainokuvaajia huomattiin, että sekä  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -molekyylillä että  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -molekyylillä pelkistyvät pienemmällä  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  – suhteella kuin  $\text{CO} / \text{CO}_2$  – suhteella.

## 6 LÄHTEET

Hu X., Sundqvist Ökvist L., Yang Q., Björkman B., 2015. Thermogravimetric study on carbothermic reduction of chromite ore under non-isothermal conditions. *Ironmaking and Steelmaking*, Volume 42 Issue 6, s. 409 – 416

Hu X., Teng L., Wang H., Sundqvist Ökvist L., Yang Q., Björkman B., Seetharaman S., 2016. Carbothermic Reduction of Synthetic Chromite with/without the Addition of Iron Powder. *ISIJ International*, Volume 56 No 12, s. 2147 – 2155

Metallinjalostajat ry, (2014). *Teräskirja*. Bookwell Oy, Porvoo. ISBN 978-952-238-120-0

Natsui S., Kikuchi T., Suzuki R. O., 2014. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume 45 Issue 6: Numerical Analysis of Carbon Monoxide – Hydrogen Gas Reduction of Iron Ore in a Packed Bed by an Euler – Lagrange Approach., Springer US, s. 2395 – 2413

Pan J., Yang C., Zhu D., 2015. Solid State Reduction of Preoxidized Chromite-iron Ore Pellets by Coal. *ISIJ International*, Volume 55 No 4, s. 727 – 735

Wang Y., Wang L., Yu J., Chou K.C., 2014. Kinetics of Carbothermic Reduction of Synthetic Chromite. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, Volume 50 Issue 1, s. 15 – 21

Wang Y., Wang L., Chou K. C., 2015. Effects of CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> on the Carbothermic Reduction of Synthetic FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, Volume 51 Issue 1, s. 17 – 24

Xiao Y., Schuffenger C., Reuter M., Holappa L., Seppälä T., 2004. Solid State Reduction of Chromite with CO. *Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress on Transformation through Technology, Infacon X*, Cape Town, South Africa, February 1 – 4, 2004, s. 26 – 35

Xiao Y., Yang Y., Holappa L., Boom R., 2007. Microstructure Changes of Chromite Reduced with CO gas. Proceedings of the Eleventh International Ferroalloys Conference on Innovations in the Ferro Alloy Industry, Infacon XI, New Delhi, India, February 18 – 21, 2007, s. 133 – 144.